Aula 6

EQUILÍBRIO DE SAIS POUCO SOLÚVEIS

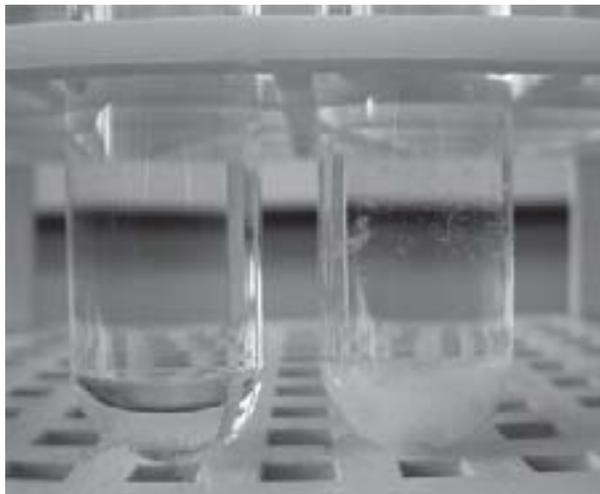
METAS

Apresentar a definição de solubilidade e produto de solubilidade;
apresentar os fatores que afetam a solubilidade de um sal;
apresentar as interações ácido-base no equilíbrio de solubilidade;
apresentar as interações de complexação no equilíbrio de solubilidade;
apresentar a precipitação fracionada e a separação mediante o h2s.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:
definir e distinguir solubilidade e produto de solubilidade;
definir produto iônico e identificar o tipo de solução;
deconhecer os fatores que afetam a solubilidade de um sal;
reconhecer as interações de outros equilíbrios na solubilidade e no produto de solubilidade;
descrever uma precipitação fracionada;
reconhecer a separação de íons metálicos empregando o H2S.

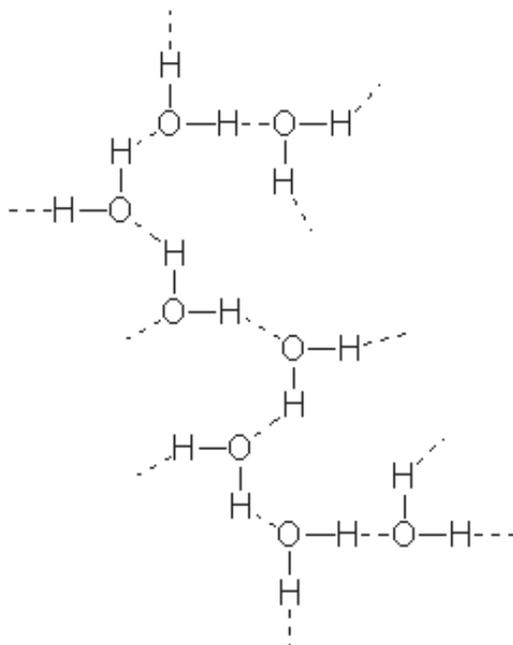
PRÉ-REQUISITOS

Saber a definição de concentração e unidades de concentração.
Saber equilíbrio químico.

Estudo da solubilidade de um sal (Fonte: http://educa.fc.up.pt).

INTRODUÇÃO

Na aula anterior foi relatado um pouco acerca do conceito de análise volumétrica e as variáveis envolvidas no processo de titulação. Além disso, foram apresentadas as titulações de neutralização ácido forte-base forte, ácido fraco-base forte, base fraca-ácido forte e polipróticos. Por fim, foram apresentados os cálculos envolvidos na construção das curvas de titulação e como escolher o indicador ideal para cada titulação.

Nesta aula será definido o conceito solubilidade e produto de solubilidade, definido produto iônico e identificado o tipo de solução. Ainda serão apresentados os fatores que afetam a solubilidade de um sal e as interações de outros equilíbrios na solubilidade e no produto de solubilidade. Por fim serão descritos uma precipitação fracionada e a separação mediante o gás sulfídrico.

Ao final desta aula, você deverá saber conceituar e distinguir solubilidade e produto de solubilidade. Definir produto iônico e identificar se a solução é insaturada, saturada e supersaturada. Você será capaz de calcular a solubilidade de sais pouco solúveis quando são adicionados íons distintos ou um íon comum. Verificar as interações de outros equilíbrios (ácido-base e complexação) na solubilidade e no produto de solubilidade. Serão ainda descritas uma precipitação fracionada com intuito de isolar cada íon num precipitado e a separação de íons metálicos mediante o emprego de gás sulfídrico em meio ácido.

O gás sulfídrico (H_2S) é um gás incolor, mais pesado que o ar, altamente tóxico e inflamável. Possui cheiro de ovo podre em baixas concentrações e inibe o olfato em concentrações elevadas (Fonte: http://inorgan221.iq.unesp.br).

SAIS POUCO SOLÚVEL

O equilíbrio de solubilidade é um exemplo de equilíbrio heterogêneo, que está relacionado com a dissolução e precipitação de substâncias pouco solúveis. Solubilidade é a propriedade de uma substância se dissolver em outra. Esta é medida pela quantidade de soluto que se dissolve em uma determinada quantidade de solvente produzindo uma solução saturada. Quando a solução se torna supersaturada com uma substância em particular têm-se um precipitado. Um precipitado é uma substância que se separa da solução na forma de uma fase sólida. Este pode ser cristalino ou coloidal e pode ser removido da solução por filtração ou centrifugação. Esta separação depende da solubilidade das espécies a ser separadas uma vez que o controle da solubilidade permite o controle da precipitação e, portanto, a separação das espécies químicas. A solubilidade depende da temperatura e pode ser expressa em mol/dm^3, solubilidade molar ou g/L.

PRODUTO DE SOLUBILIDADE (Kps)

Quando substâncias têm solubilidade limitada e essa solubilidade é excedida, os íons da porção dissolvida existem em equilíbrio com o material sólido.

Consideremos o equilíbrio de solubilidade do sal cloreto de prata, AgCl, representado pela seguinte equação química:

$$AgCl_{(s)} \leftrightarrow Ag^{+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)}$$

Note que o sentido direto da reação expressa a dissolução do sal e o sentido inverso traduz a sua precipitação. Para uma situação de temperatura constante, a constante de equilíbrio do sistema considerado é dada por:

$$K = \frac{[Ag^{\pm}]\,[Cl^{-}]}{[AgCl_{sólido}]}$$

Quando há dissolução de cloreto de prata em água, para cada mol de AgCl dissolvido forma-se um mol de íons Ag^+ e um mol de íons Cl^-. A solubilidade do AgCl pode ser determinada, portanto, se for conhecida a concentração do íon prata ou a do íon cloreto. A expressão associada ao equilíbrio, isto é, o produto das duas concentrações, mede a solubilidade do composto sólido e é uma constante. Esta constante é o produto de solubilidade, simbolizado por Kps.

Por definição, [$AgCl_{sólido}$] equivale à unidade, então, K x [$AgCl_{sólido}$] é uma constante que é representado por:

$$Kps = K \times [AgCl_{sólido}]$$

logo,

$$Kps = [Ag^+] [Cl^-]$$

Generalizando para um eletrólito M_mN_n, temos

$$M_mN_n \leftrightarrow mM^{n+} + nN^{m-}$$

Por definição a constante de solubilidade será:

$$Kps = [M^{n+}]^m[N^{m-}]^n$$

Esta expressão significa que numa solução saturada de um eletrólito pouco solúvel, o produto das concentrações dos seus íons constituintes é constante a uma dada temperatura, estando cada concentração elevada a uma potência igual aos respectivos números de íons de cada espécie produzida pela dissociação de uma molécula do eletrólito. Na expressão do produto de solubilidade as concentrações dos íons vem expressas em moles por litro, de modo que o Kps tem unidade de concentração molar.

PRODUTO DE SOLUBILIDADE (KPS) E SOLUBILIDADE (S)

A concentração molar de um composto pouco solúvel na sua solução saturada é conhecida como solubilidade molar (S). O produto de solubilidade de um composto pouco solúvel pode ser calculado a partir de sua solubilidade molar e vice-versa.

Sendo assim, para a reação:

$$AgCl\ (s) \leftrightarrow Ag^+\ (aq) + Cl^-\ (aq)$$

Temos que:

$$Kps = [Ag^+] [Cl^-],$$

A solubilidade molar será:

$$[Ag^+] = [Cl^-] = S,$$

Logo,

$$Kps = [Ag^+]\ [Cl^-] = S \times S = S^2$$

Assim,

$$S = Kps^{1/2}$$

Note que, a relação entre a solubilidade e a constante de produto de solubilidade de um sal depende da estequiometria do mesmo.

Ex1: Qual a solubilidade do PbF_2. Kps= $7,1 \times 10^{-9}$?

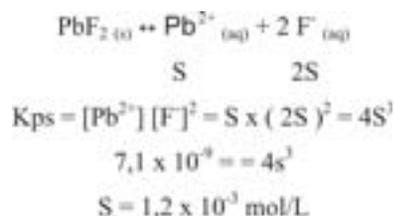
Resposta comentada

$$PbF_{2\,(s)} \leftrightarrow Pb^{2+}{}_{(aq)} + 2\,F^-{}_{(aq)}$$

$$S \qquad\qquad 2S$$

$$Kps = [Pb^{2+}]\,[F^-]^2 = S \times (2S)^2 = 4S^3$$

$$7,1 \times 10^{-9} = = 4s^3$$

$$S = 1,2 \times 10^{-3}\ mol/L$$

Ex2: Calcule a solubilidade molar do $PbSO_4$. Kps = $1,6 \times 10^{-8}$.

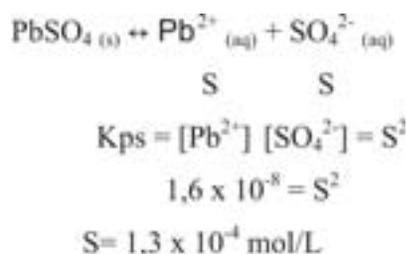
Resposta comentada

$$PbSO_{4\,(s)} \leftrightarrow Pb^{2+}{}_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)}$$

$$S \qquad\qquad S$$

$$Kps = [Pb^{2+}]\ [SO_4^{2-}] = S^2$$

$$1,6 \times 10^{-8} = S^2$$

$$S = 1,3 \times 10^{-4}\ mol/L$$

PRODUTO IÔNICO (Q)

Para tomar conhecimento se um dado sistema atingiu ou não o equilíbrio de solubilidade, recorremos ao produto iônico (Q). Uma solução pode apresentar as seguintes relações quantitativas entre o produto iônico e a constante de produto de solubilidade:

(a) $Q < Kps$. Solução insaturada: significa que, para o mesmo volume de solução, e à mesma temperatura, se consegue dissolver mais soluto, sal.

(b) $Q = Kps$. Solução saturada: significa que, se atingiu o equilíbrio de solubilidade, em que, neste ponto, a velocidade com que o sal se transforma em íons é a mesma com que os íons se transformam em sal, isto é, precipitam.

(c) Q > Kps. Solução supersaturada: significa ter uma quantidade do soluto (íons) superior a solubilidade a uma dada temperatura. Solução instável e mínima perturbação faz excesso dos íons precipitarem, tornando uma solução saturada.

FATORES QUE AFETAM A SOLUBILIDADE DE UM SAL

Os fatores que afetam direta ou indiretamente os equilíbrios iônicos heterogêneos afetam também a solubilidade dos eletrólitos pouco solúveis. Os fatores que afetam diretamente são aqueles que na magnitude da constante de solubilidade, como a temperatura, a natureza do solvente, o tamanho da partícula e a força iônica.

EFEITO DA TEMPERATURA

O efeito da temperatura sobre a solubilidade dos sólidos depende do efeito térmico observado no processo de dissolução. A dissolução da maioria dos sólidos ocorre com a absorção do calor. De modo geral, pode-se dizer que a solubilidade aumenta com a elevação da temperatura, a não ser em casos especiais (como o $CaSO_4$) onde ocorre o oposto. A taxa do aumento da solubilidade com a elevação da temperatura é variável, desprezível em alguns casos e considerável em outros. Este fato, em alguns casos, pode servir como base de separação. Por exemplo, a separação dos íons chumbo dos íons, prata e mercúrio (I) pode ser realizada pela precipitação dos três íons como cloretos, tratando-se em seguida a mistura com água quente. O cloreto de chumbo será dissolvido, enquanto os cloretos de prata e de mercúrio (I) permanecem praticamente insolúveis.

EFEITO DA NATUREZA DO SOLVENTE

A dissolução de um composto iônico em água é, essencialmente, um processo de separação de íons preexistentes no soluto. Isto ocorre porque há um enfraquecimento das atrações eletrostáticas que mantém os íons opostos juntos facilitando a sua separação.

A solubilidade e a constante de solubilidade de um sal fracamente solúvel em água podem ser reduzidas pela adição de um solvente orgânico miscível (por exemplo, álcool).

EFEITO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS

O tamanho das partículas do sólido pouco solúvel em equilíbrio com o soluto dissolvido afeta a solubilidade e a constante de solubilidade. Em geral, a solubilidade aumenta quando o tamanho das partículas diminui. Sendo assim, existe uma relação inversa entre a solubilidade e o tamanho das partículas.

EFEITO DE ÍONS DISTINTOS OU DA FORÇA IÔNICA

A solubilidade dos eletrólitos pouco solúveis é, geralmente, maior em soluções que contém eletrólitos inertes do que em água. São considerados inertes os eletrólitos de íons distintos com relação aos do eletrólito pouco solúvel em questão.

Vários eletrólitos fortes quando presentes em uma solução aumentam a solubilidade dos eletrólitos pouco solúveis. Isto porque ocorre o aumento na força iônica da solução, ocasionando uma diminuição do coeficiente de atividade. Para melhor entender este efeito, devemos considerar a equação termodinâmica do equilíbrio de solubilidade, que mostra que a constante de equilíbrio da reação depende das atividades dos íons da substância pouco solúvel.

$$Kps^o = a_{Ag+}\, a_{Cl-} = [Ag^+]\,[Cl^-]\, f_{Ag+}\, f_{Cl-}$$

$$Kps^o = Kps\ f_{Ag+}\, f_{Cl-}$$

$$Kps = Kps^o / f_{Ag+} f_{Cl-}$$

ATIVIDADES

Ex3: Calcule a solubilidade do cloreto de prata em $NaNO_3$ 0,10 mol/L (f_{Ag+}= 0,75 e f_{Cl-}= 0,76).

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

$$Kps = Kps^o / f_{Ag+} f_{Cl-}$$

$$Kps = 1,8 \times 10^{-10} / 0,75 * 0,76 = 1,0 \times 10^{-10}$$

Assim a solubilidade do cloreto de prata em $NaNO_3$ 0,10 mol/L é $1,0\times10^{-10}$ mol/L. Esse valor é maior que sua solubilidade em água ($1,8\times10^{-10}$ mol/L).

EFEITO DO ÍON COMUM

A solubilidade de um eletrólito pouco solúvel diminui consideravelmente se um dos íons comuns estiver presente em excesso, isto é, sua solubilidade será menor do que em água pura. O efeito do íon comum é prevista pelo principio de Lê Châtelier. Entretanto, pode ser tratado a luz do principio de solubilidade.

ATIVIDADES

Ex 4: Calcule a solubilidade do cloreto de prata em NaCl 0,10 mol/L.

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

AgCl (s) ”! Ag^{+} (aq) + Cl^{-} (aq)

$$Kps = [Ag^{+}]\,[Cl^{-}] = 1{,}8 \times 10^{-10}$$

Representando a solubilidade molar de AgCl por x, temos:

$$[Ag^{+}] = [Cl^{-}] = x$$

Como o íon cloreto provem do AgCl e do NaCl, as respectivas contribuições são 0,1 e 2x mol/L.

$$[Cl^{-}] = (0{,}1 + x)\ \text{mol/L}$$

De acordo com a expressão do produto de solubilidade, pode escrever-se:

$$x(0{,}1 + x) = 1{,}8\text{x}10^{-10}$$

A obtenção de uma solução exata para x envolverá uma equação de segundo grau. Podemos simplificar o problema fazendo: (0,1 + x) @ 0,1. Já que x é pequeno quando comparado a 0,1. Logo:

$$0{,}1\,x = 1{,}8\text{x}10^{-10}$$

$$x = 1{,}8\text{x}10^{-8}\ \text{mol/L}$$

Assim a solubilidade do cloreto de prata em NaCl 0,10 mol/L é $1{,}8\text{x}10^{-8}$ mol/L. Esse valor é menor que sua solubilidade em água ($1{,}8\text{x}10^{-10}$ mol/L). Considerando agora a simplificação, a suposição de que

$$(0{,}1 + x) \cong 0{,}1$$

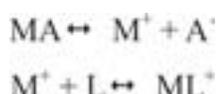
$$(0{,}1 + 1{,}8\text{x}10^{-8}) \cong 0{,}1$$

Pode ser considerado um resultado válido.

INTERAÇÕES ÁCIDO-BASE NO EQUILÍBRIO DE SOLUBILIDADE

Sempre que diminua a concentração de um ou dos dois íons provenientes do sal, o equilíbrio de solubilidade desloca-se no sentido da dissolução do sal, aumentando assim a sua solubilidade. Um dos processos de diminuir a concentração dos íons consiste em adicionar à solução outro reagente que reaja com o íon em questão.

Esse fato pode ser observado pelas equações abaixo onde os prótons competem com os íons M^+ pelos íons A^-:

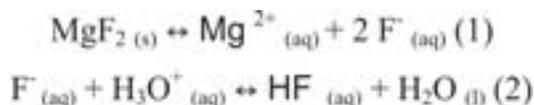
$$MA \leftrightarrow M^+ + A^-$$
$$M^+ + L \leftrightarrow ML^+$$

A solubilidade é dada por:

$$S = (Kps\ (1 + [H_3O^+]/K_a)^{1/2}$$

onde $[H_3O^+]$ é a concentração de íons H_3O^+ e K_a a constante ácida.
Para um ácido diprótico temos:

$$S = (Kps\ (1 + [H_3O^+]/K_{a1} + [H_3O^+]^2/K_{a1}K_{a2}\ )^{1/2}$$

Assim, para o caso do fluoreto de magnésio, MgF_2, sal básico, a adição de um ácido, equação (2), provoca a diminuição da concentração de íon fluoreto, fazendo com que o equilíbrio de solubilidade do sal, equação (1), se desloque no sentido direto, aumentando assim a solubilidade.

$$MgF_{2\,(s)} \leftrightarrow Mg^{2+}{}_{(aq)} + 2\,F^-{}_{(aq)} \quad (1)$$
$$F^-{}_{(aq)} + H_3O^+{}_{(aq)} \leftrightarrow HF_{(aq)} + H_2O_{(l)} \quad (2)$$

ATIVIDADES

Ex5: Calcular a solubilidade molar do CH_3COOAg em (a) água; (b) solução de pH 3,00. Dados: Kps= $2,3 \times 10^{-3}$ e $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$.

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

(a) Em água, a solubilidade é dada por:

$$S = (Kps)^{1/2}$$

Substituindo os valores temos:

$$S = (2,3 \times 10^{-3})^{1/2}$$

$$S = 4,80 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

(b) Em solução de pH 3,00, a solubilidade é dada por:

$$S = (Kps\ (1 + [H_3O^+]/K_a)^{1/2}$$

$$S = (2,3 \times 10^{-3}\ (1 + [10^{-3}] / 1,8 \times 10^{-5})^{1/2}$$

$$S = 3,65 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$$

Assim a solubilidade do CH_3COOAg em solução de pH 3,00 é $3,65 \times 10^{-1}$ mol/L. Esse valor é menor que sua solubilidade em água ($4,80 \times 10^{-2}$ mol/L).

ATIVIDADES

Ex6: Calcular a solubilidade do CaC_2O_4 em (a) água; (b) solução de pH 4,00. Dados: Kps= $2,3 \times 10^{-9}$, $K_{a1} = 5,6 \times 10^{-2}$ e $Ka_2 = 5,1 \times 10^{-5}$

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

(a) Em água, a solubilidade é dada por:

$$S = (Kps)^{1/2}$$

Substituindo os valores temos:

$$S = (2,3 \times 10^{-9})^{1/2}$$

$$S = 4,79 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

(b) Em solução de pH 4,00, a solubilidade é dada por:

$$S = (Kps\ (1 + [H_3O^+]/K_{a1} + [H_3O^+]^2/K_{a1}K_{a2}\ )^{1/2}$$

$$S = (2,3 \times 10^{-9}\ (1 + [10^{-4}]/5,6 \times 10^{-2} + [10^{-4}]^2/5,6 \times 10^{-2} \times 5,1 \times 10^{-5})^{1/2}$$

$$S = 4,80 \times 10^{-5}\ mol/L$$

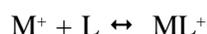
Assim a solubilidade do CaC_2O_4 em solução de pH 4,00 é 4,80 $\times 10^{-5}$ mol/L. Esse valor é menor que sua solubilidade em água (4,79 x 10^{-2} mol/L).

INTERAÇÕES DE COMPLEXAÇÃO NO EQUILÍBRIO DE SOLUBILIDADE

A solubilidade dos sais aumenta sempre que à solução saturada se adiciona um reagente que reaja com um dos íons. Neste caso particular, o reagente adicionado vai originar com um dos íons um complexo solúvel e estável, diminuindo assim a concentração do referido íon.

Esse fato pode ser observado pelas equações abaixo onde os ligantes (L) competem com os íons A^- pelos íons M^+, formando os complexos ML^+:

$$MA \leftrightarrow M^+ + A^-$$

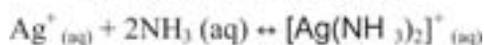
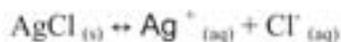
$$M^+ + L \leftrightarrow ML^+$$

A solubilidade é dada por:

$$S = (Kps/\beta_0)^{1/2}$$

$$1/\beta_0 = 1 + K_1[L] + K_1K_2[L]^2 + K_1K_2K_3[L]^3 + ...$$

Solubilização de um precipitado de cloreto de prata, AgCl, por adição de uma solução aquosa de amônia, NH_3. As equações químicas que traduzem as reações são as seguintes:

$$AgCl_{(s)} \leftrightarrow Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

$$Ag^+_{(aq)} + 2NH_3\ (aq) \leftrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+_{(aq)}$$

Ao ocorrer a formação do íon complexo estável, íon diaminoprata, a reação é muito extensa, existe uma diminuição da concentração do cátion prata, por que a primeira reação vai se deslocar no sentido direto, para contrariar a perturbação introduzida ao sistema, inicialmente em equilíbrio, provocando, assim, um aumento da solubilidade do cloreto de prata.

ATIVIDADES

Ex7: Calcule a solubilidade molar do AgCl em uma solução de amônia 0,10 mol/L. Dados: Kps= 1,8 x 10^{-10}; K_1= $10^{3,2}$ e K_2= $10^{3,8}$.

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

Para calcular $1/\beta_0$ temos:

$$1/\beta_0 = 1 + K_1[L] + K_1K_2[L]^2$$

Substituindo os valores temos:

$$1/\beta_0 = 1 + 10^{3,2} [10^{-2}] + 10^{3,2} \text{ x } 10^{3,8} [10^{-2}]^2 = 10^{-3,0}$$

Portanto, o calculo de s pode ser feita por:

$$S = (Kps/\beta_0)^{1/2}$$

Substituindo os valores temos:

$$S = (1,8 \text{ x } 10^{-10}/10^{-3,0})^{1/2} = 4,2 \text{ x } 10^{-4} \text{ mol/L}$$

PRECIPITAÇÃO FRACIONADA

A precipitação fracionada consiste em um método em isolar cada íon num precipitado. O método de análise consiste em adicionar vagarosamente o agente de precipitação, formando e separando cada precipitado individual. Ainda que este método não seja usado na análise qualitativa de íons individuais, é empregado para separar grupos de íons. De fato este método é a base da separação dos cátions em grupos, e os íons de cada grupo são então separados e analisados individualmente.

Para explicar o mecanismo da precipitação fracionada, consideremos o caso de dois cátions presentes na mesma solução. Para separá-los, é feita a adição gradual de um ânion que forma um sal pouco solúvel com cada um. Como a concentração do ânion aumenta pela sua adição, o valor do produto iônico, para um dos sais excede, eventualmente o valor do seu produto de solubilidade, Kps, e o sal começa a precipitar e continua precipitando até que 99,9 % da quantidade original do cátion esteja na forma do precipitado. Se neste ponto o outro cátion na solução não começou a precipitar, então os dois cátions foram separados por precipitação.

SEPARAÇÃO MEDIANTE O H_2S

A separação mediante o H_2S consiste em precipitar cátions como sulfetos em análise qualitativa, empregado o gás sulfídrico controlando o pH do meio. A precipitação acontece quando Q > Kps para o sulfeto metálico correspondente.

A reação de dissociação do H_2S:

$$H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{2-}$$

$$K = [H^+]^2[S^{2-}]/[H_2S] = 1,1 \times 10^{-21}$$

À temperatura ambiente (25º C) e pressão atmosférica normal, uma solução aquosa saturada de H_2S é aproximadamente 0,1 mol/L. Sendo o H_2S um ácido muito fraco, podemos considerar sua dissociação desprezível e fazer $[H_2S]$ = 0,1 mol/L. Substituindo na equação acima, tem-se:

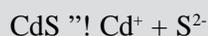
$$[H^+]_{ss}{}^2[S^{2-}]_{ss} = 1,1 \times 10^{-22}$$

ATIVIDADES

Ex8: Uma solução contém 0,0010 mol/L de Cd^{2+} e Zn^{2+}. Queremos precipitar o Cd^{2+} quantitativamente na forma de CdS (até $1,0 \times 10^{-6}$ mol/L) e não precipitar o Zn^{2+} na forma de ZnS. Se for mantida uma solução saturada de H_2S, qual será o intervalo de pH para obter essa separação?

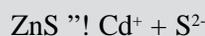
COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

Para separação do Cd^{2+}, temos:

$$CdS \rightleftharpoons Cd^+ + S^{2-}$$

$$K = [Cd^+][S^{2-}]/[CdS] = 1,0 \times 10^{-28}$$

$$[Cd^{2+}]\,[S^{2-}] = 1,0 \times 10^{-28} / 1,0 \times 10^{-6} = 1,0 \times 10^{-22}\ mol/L = [S^{2-}]$$

Para separação do Zn^{2+}, temos:

$$ZnS \rightleftharpoons Cd^+ + S^{2-}$$

$$K = [Zn^+][S^{2-}]/[ZnS] = 1,6 \times 10^{-23}$$

$$[Zn^{2+}][S^{2-}] = 1,6 \times 10^{-23} /0,0010 = 1,6 \times 10^{-20}\ mol/L$$

Sendo assim o intervalo da $[S^{2-}]$ para obter a separação é $1,0 \times 10^{-22} < [S^{2-}] < 1,6 \times 10^{-20}$

Para $[S^{2-}] = 1,0 \times 10^{-22}$ mol/L

$$[H^+]_{ss}^2[S^{2-}]_{ss} = 1,1 \times 10^{-22}$$

$$[H^+]_{ss}^2 = 1,1 \times 10^{-22}/1,0 \times 10^{-22}$$

$$[H^+] = 1,1 \text{ mol/L}$$

$$pH \cong 0$$

Para $[S^{2-}] = 1,6 \times 10^{-20}$ mol/L

$$[H^+]_{ss}^2[S^{2-}]_{ss} = 1,1 \times 10^{-22}$$

$$[H^+]_{ss}^2 = 1,6 \times 10^{-20}/1,0 \times 10^{-22}$$

$$[H^+] = 0,083 \text{ mol/L}$$

$$pH \cong 1,1$$

Sendo assim o intervalo de pH para obter a separação é $0 < pH < 1,1$.

CONCLUSÃO

Nessa sessão foi apresentada a definição de equilíbrio de sais pouco solúveis, descritos solubilidade, produto de solubilidade e a relação existente entre as duas grandezas. As soluções insaturadas, saturadas e supersaturadas foram identificadas segundo o produto iônico. Vários fatores afetam direta ou indiretamente a solubilidade dos eletrólitos pouco solúveis. A solubilidade dos sólidos depende da temperatura, da natureza do solvente, do tamanho da partícula e da força iônica.

A solubilidade de um sal pode diminuir ou aumentar consideravelmente se um dos íons comuns ou se um íon inerte estiver presente, respectivamente. A solubilidade dos eletrólitos pouco solúveis aumenta com a adição de um reagente (como ácido-base e complexação) no equilíbrio de solubilidade. Na precipitação fracionada cada íon é isolado num precipitado. Na separação mediante H_2S, os cátions metálicos presentes num precipitado é isolado controlando o pH do meio.

RESUMO

O equilíbrio de precipitação está relacionado com a dissolução e precipitação de substâncias pouco solúveis. A concentração molar de um composto pouco solúvel na sua solução saturada é conhecida como solubilidade molar (S). O produto de solubilidade (Kps) de um composto pouco solúvel pode ser calculado a partir de sua solubilidade molar e vice-versa. A relação entre a solubilidade e a constante de produto de solubilidade de um sal depende da estequiometria do mesmo. As soluções onde a quantidade do sal é menor que ponto de saturação são chamadas de insaturadas, quando é igual ao ponto de saturação chama-se saturada e uma solução é denominada supersaturada quanto a quantidade do sal é maior que ponto de saturação. A solubilidade dos eletrólitos pouco solúveis é, geralmente, maior em soluções que contém eletrólitos inertes do que em água. Quando estiverem presentes em excesso íons comuns, a solubilidade diminui, sendo assim, é menor do que em água pura. As interações ácido base e de complexação no equilíbrio de solubilidade aumentam a solubilidade dos sais. Isto ocorre sempre que à solução saturada se adiciona um reagente que reaja com um dos íons. A precipitação fracionada consiste em adicionar vagarosamente o agente de precipitação, formando e separando cada precipitado individual. A separação empregando gás sulfidrico consiste em precipitar cátions como sulfetos em pH controlando.

PRÓXIMA AULA

AULA 07: Titulação de precipitação

AUTO-AVALIAÇÃO

1. Calcule a solubilidade de:
a) AgCl, sendo Kps= $1,8 \times 10^{-10}$
b) AgBr,sendo Kps= $5,0 \times 10^{-13}$
c) AgI, sendo Kps= $8,3 \times 10^{-17}$
2. Encontre a solubilidade (em gramas por litro) de CaSO4 em água e em (b) solução de CaCl 0,50 mol/L. Kps= $2,4 \times 10^{-5}$
3. Expresse a solubilidade do AgIO3 em solução de KIO3 10,0mmol/L e em água pura. Kps= $3,1 \times 10^{-8}$
4. Se uma solução contendo Cl^-, Br^-, I^-, CrO_4^{2-} 0,10 mol/L é tratada com Ag^+, em que ordem os anions irão precipitar?

5. Calcular a solubilidade em g/L do CaC_2O_4 em (a) água pura e em (b) solução de pH 3,00.
Dados: Kps= $2{,}3 \times 10^{-9}$, K_{a1}= $5{,}6 \times 10^{-2}$ e Ka_2= $5{,}1 \times 10^{-5}$
6. Qual a solubilidade em g/L e em mol/L do AgCl em uma solução de amônia 0,020 mol/L.
Dados: Kps= $1{,}8 \times 10^{-10}$; K_1= $10^{3,2}$ e K_2= $10^{3,8}$.

REFERÊNCIAS COMPLETAS

CHRISTIAN, G. D. **Analytical chemistry**. 5 ed. Ed. John Wiley & Sons, Inc. EUA, 1994.
HARRIS, D. **Analise Química Quantitativa.** 5 ed. Ed. LTC. Rio de Janeiro, 2001.
OHLWEILER, O. A. **Química analítica Quantitativ**a. v. 1 e 2. 3 ed. Ed. Livros técnicos e científicos. Rio de Janeiro, 1985.
SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8 ed. americana. Ed. Thomson. São Paulo, 2007.